

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272782
 (43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
 C08F 2/48
 C08F212/14
 C08F220/20
 C08K 5/00
 C08K 5/16
 C08L 25/18
 C08L 33/14
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-088788
 (22)Date of filing : 28.03.2000

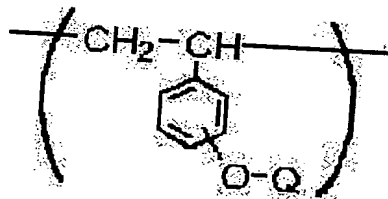
(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
 (72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
 TERAOKA TAKAKIYO
 ARAKI KO

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type resist composition excellent in various performances of a resist and particularly having further improved resolution and exposure latitude.

SOLUTION: The chemical amplification type positive type resist composition contains a resin having at least one of a polymerization unit of 3-hydroxy-1- adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene and a polymerization unit having an acid labile group and an acid generating agent. The resin is alkali-insoluble or slightly alkali-soluble but is made alkali-soluble when the acid labile group is cleaved by the action of the acid. The polymerization unit having the acid labile group may be represented by formula V (where Q is the acid labile group, e.g. 1-alkoxyalkoxy).



(V)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

pc9180
国際調査報告 27
第1464文献 計104件

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-272782
(P 2 0 0 1 - 2 7 2 7 8 2 A)
(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	2H025
C08F 2/48		C08F 2/48	4J002
212/14		212/14	4J011
220/20		220/20	4J100
C08K 5/00		C08K 5/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全10頁) 最終頁に続く			

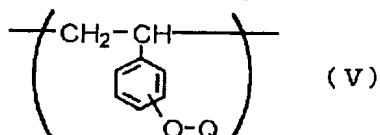
(21) 出願番号	特願2000-88788 (P 2000-88788)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成12年3月28日 (2000.3.28)	(72) 発明者	上谷 保則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	寺川 貴清 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 レジスト諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。酸に不安定な基を持つ重合単位は、例えば、次式 (V)



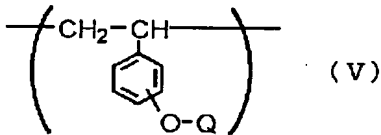
(式中、Qは酸に不安定な基、例えば1-アルコキシア

ルコキシ基を表す) で示されるものであることができる。

【特許請求の範囲】

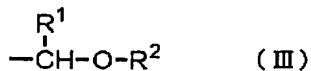
【請求項1】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシステレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)で示される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル又は式(III)



(式中、R¹は炭素数1~4のアルキルを表し、R²は炭素数1~6のアルキル若しくは炭素数5~7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)で示される請求項2記載の組成物。

【請求項4】 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹が炭素数1~4のアルキルであり、R²が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

【請求項5】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシステレンの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシステレンの重合単位とが、1:99~20:80の範囲のモル比で存在する請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80~99.8重量%及び酸発生剤を0.1~20重量%含有する請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 さらに、含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1~7のいずれかに記載の

組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線(エキシマレーザ等を含む)、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになってきている。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理(post exposure bake:以下、PEBと略することがある)によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

【0003】化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ(ヒドロキシステレン)系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

【0004】また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジス

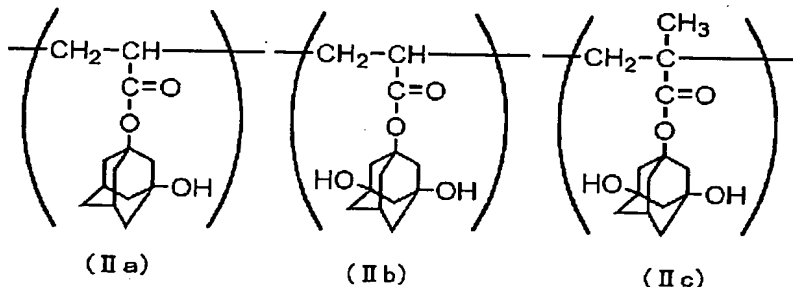
ト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種/ヒドロキシスチレン系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸的作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

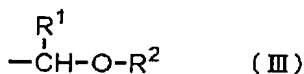
【0008】



【0011】式(I)で示されるヒドロキシスチレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンであるのが一般的である。

【0012】またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸的作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキカルボニル、次式(III)

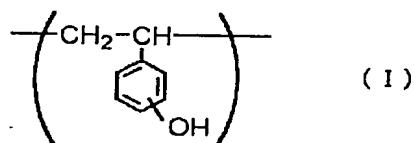
【0013】



【0014】(式中、R¹は炭素数1~4のアルキルを表し、R²は炭素数1~6のアルキル若しくは炭素数5~7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸的作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位の少なくとも2種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン部分の二重結合及び(メタ)クリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式(I)及び(IIa)~(IIc)で表すことができる。

【0009】



【0010】

成する)で示されるアセタール系の基、次式(IV)

【0015】



【0016】(式中、R³は炭素数1~4のアルキルを表す)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

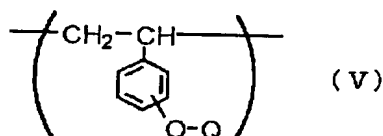
【0017】式(III)で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが含まれ、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルなどが包

含まれる。

【0018】酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシ基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(II)で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシ基のいずれにも置換し得る。

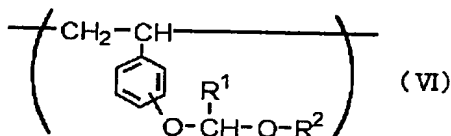
【0019】KrFエキシマレーザ露光用レジストの場合、先にも述べたように、酸に不安定な基はヒドロキシステレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシステレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式(V)で表すことができる。

【0020】



【0021】式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

【0022】



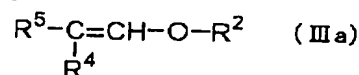
【0023】式中、R¹及びR²は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(II)又は式(VI)中のR¹が炭素数1~4のアルキルであり、R²が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

【0024】アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシステレンの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシステレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシステレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカル

ボニルであって、それがヒドロキシステレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシステレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

【0025】次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシステレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシステレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、次式(IIIa)

【0026】



【0027】(式中、R²は先に定義したとおりであり、R⁴及びR⁵は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0~3であるか、又はR⁴が水素であり、R⁴とR⁵が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

【0028】一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシ基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシステレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0029】ヒドロキシステレン又はtert-ブトキシステレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び/又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノ

7
ール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。

【0030】原料モノマーにtert-ブトキシステレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体とすることができる。また、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

【0031】本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシステレンの重合単位、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシステレンの重合単位とアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位は合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合

単位の割合は、ヒドロキシステレン単位：アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位のモル比で、通常99：1～80：20の範囲、好ましくは95：5～85：15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

【0032】なお、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシステレン単位の水酸基とともに、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。

【0033】次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0034】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0035】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム ト

リフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0036】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

【0037】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-ートルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-ートルエンスルホネート(通称 α -メチロー

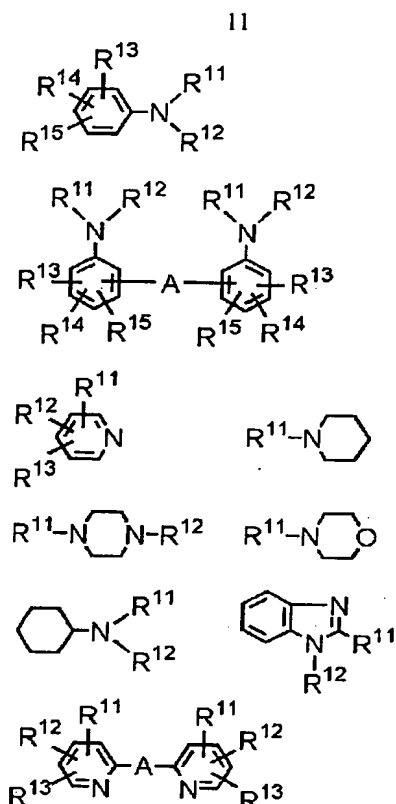
ルベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、

【0038】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0039】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0040】また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0041】



【0042】式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリアル又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリアルは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平 9-208864 号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0043】本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を80～99.8重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0044】このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハなどの基体上に、常法によりスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後

野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0045】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理(PEB)を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量(Mw)及び多分散度(Mw/Mn)は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0047】合成例1: ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(1) ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

フラスコに4-tert-ブトキシスチレン92.8g(0.53モル)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル13.0g(0.06モル)、メタノール52.9g及び2-プロパノール105.8gを入れ、窒素雰囲気下に75℃で還流した。別途、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)6.1gを2-プロパノール17.6gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した後、そのまま8時間還流した。さらに2-プロパノール193.9gを加えて、再び75℃で還流した。この溶液に、36%塩酸18.3gと2-プロパノール18.3gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で4時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスにn-ヘプタン528.9gを加えて、下層の樹脂層を取り出した。この樹脂層を52.9gのアセトンに溶解し、n-ヘプタン528.9gを加えて、再度、下層の樹脂層を取り出した。得られた樹

脂層をメチルイソブチルケトン 634.7 g に溶解し、イオン交換水 211.6 g を加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水 211.6 g を加えての攪拌及び分液を 4 回繰り返した。この有機層を、温度 60℃、圧力 80 Torr 以下の条件で、蒸留後の溶液量が 230.8 g となるまで減圧蒸留して、共沸脱水し、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 26.3% であり、この共重合体の重量平均分子量は 11,400、多分散度は 1.77 であった。

【0048】(2) ヒドロキシスチレン/アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分 1-エトキシエチル化

窒素置換されたフラスコに、上記(1)で得た 4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液 115.4 g (樹脂分 30.4 g) 及びメチルイソブチルケトン 97.1 g を入れて溶解した。これに p-トルエンスルホン酸一水和物 4mg (0.02 ミリモル) を加えた後、エチルビニルエーテル 8.68 g (0.12 モル) を滴下し、さらに 25℃ で 3 時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水 60 ml を加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水 60 ml を加えての攪拌及び分液を 4 回繰り返した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した後、プロピレングリコールモノメチルアセテートを加えてさらに溶媒を留去することにより溶媒置換した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 27.6% であり、また、この樹脂を ¹H-NMR で分析したところ、1-エトキシエチル基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエチル基の数の割合は 38.0% であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に 1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂 A とする。

【0049】合成例 2: ヒドロキシスチレン/アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分 1-エトキシエチル化物の製造

合成例 1 の(2)の操作を繰り返すが、エチルビニルエーテルの仕込み量を 5.45 g (0.08 モル) とした。

樹脂 (固型分)

10 部

酸発生剤: ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアミン

0.4 部

〔みどり化学(株)製の“DAM-301”〕

クエンチャー: ジシクロヘキシルメチルアミン

0.015 部

溶剤: プロピレングリコールモノメチルアセテート

50 部

溶剤量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

【0053】シリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピンコートし、次に 90℃、60 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリバークを行って、厚さ

得られた樹脂溶液は固形分濃度 25.9% であり、また、この樹脂を ¹H-NMR で分析したところ、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエチル基の数の割合は 20.5% であった。この樹脂を樹脂 B とする。

【0050】合成例 3: ポリヒドロキシスチレンの部分 1-エトキシエチル化物の製造

1 リットルのナス型フラスコに、日本曹達(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン)(商品名“VP-1500”) 40 g (p-ヒドロキシスチレン単位として 333 ミリモル) 及び p-トルエンスルホン酸一水和物 47 mg (0.25 ミリモル) を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 720 g に溶解した。この溶液を、温度 60℃、圧力 10 Torr 以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337 g であった。窒素置換された 500 ml の四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル 12.0 g (166 ミリモル) を滴下した後、25℃ で 5 時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 62.3 g 及びメチルイソブチルケトン 320 g を加え、さらにイオン交換水 240 ml を加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度 240 ml のイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に 1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を ¹H-NMR で分析したところ、水酸基の 40% が 1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂 C とする。

【0051】実施例 1、2 及び比較例 1

実施例 1 では樹脂 A、実施例 2 では樹脂 A と樹脂 B を固形分換算で 1:1 に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂 C を用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

【0052】

0.72 μm のレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、K r F エキシマステッパ(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55) を用

い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表1に示した。

【0054】膜抜け感度：1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これを E_{th} とする。

【0055】実効感度：0.25 μ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。これ

を E_0 とする。

【0056】露光余裕度： E_0/E_{th} の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついてほぼ一定のパターン寸法を与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

【0057】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0058】

【表1】

例 No.	樹 脂	感 度 (mJ/cm ²)		露光余裕度 E_0/E_{th}	解像度 (μ m)
		E_{th}	E_0		
実施例 1	A	16	50	3.0	0.16
実施例 2	A/B=1/1 (重量比)	16	34	2.1	0.18
比較例	C	15	29	1.9	0.22

【0059】

【発明の効果】本発明によりポリ（ヒドロキシスチレン／アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種）系の樹脂を使用し

たレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 08 K 5/16

C 08 K 5/16

C 08 L 25/18

C 08 L 25/18

33/14

33/14

H 01 L 21/027

H 01 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 荒木 香

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AC04
AC05 AC06 AC08 AD03 BE00
BE07 BE08 BE10 BF02 BF15
BG00 BJ01 CB17 CB43 CB45
CB52 CC20 FA01 FA17
4J002 BC121 BG071 EN057 EQ016
EU047 EU077 EU117 EU186
EV216 EV236 EW046 EY016
EY026 FD206 FD207 GP03
4J011 UA00
4J100 AB07P AB07R AL08Q BA02R
BA03P BA03Q BA04R BA22R
BC01R BC09Q BC52R CA05
JA38